

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 729 000

②1 N° d'enregistrement national :

94 15874

⑤1 Int Cl<sup>9</sup> : G 21 C 3/07, 21/00

**CETTE PAGE ANNULE ET REMPLACE LA PRECEDENTE**

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 29.12.94.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 05.07.96 Bulletin 96/27.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : FRAMATOME SOCIETE ANONYME  
— FR, COGEMA COMPAGNIE GENERALE DES  
MATIERES NUCLEAIRES — FR et ZIRCOTUBE —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : MARDON JEAN PAUL, SENEVAT  
JEAN et CHARQUET DANIEL.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : CABINET PLASSERAUD.

⑤4 PROCEDE DE FABRICATION D'UN TUBE POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE ET TUBES  
CONFORMES A CEUX AINSI OBTENUS.

⑤7 Le procédé permet de fabriquer des tubes destinés à  
constituer des gaines de crayon de combustible nucléaire.  
On constitue une barre en un alliage à base de zirconium  
contenant également 50 à 200 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en  
poids de niobium, moins de 1600 ppm d'oxygène, moins de  
200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de silicium; on  
constitue une barre en un alliage à base de zirconium  
contenant également de 50 à 250 ppm de fer, 0,8, à 1,3%  
en poids de niobium, moins de 1600 ppm d'oxygène, moins  
de 200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de silicium;  
on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et  
1200°C; on file une ébauche après chauffage de 600°C à  
800°C; on lamine à froid, en au moins quatre passes, ladite  
ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermi-  
ques intermédiaires entre 560°C et 620°C; et on effectue  
un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'en-  
semble des traitements thermiques étant effectué en at-  
mosphère inerte ou sous vide.

FR 2 729 000 - A1



PROCEDE DE FABRICATION D'UN TUBE POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE ET TUBES CONFORMES A CEUX AINSI OBTENUS

La présente invention concerne les tubes en alliage à base de zirconium destinés à constituer la totalité ou la partie externe de la gaine d'un crayon de combustible nucléaire ou un tube guide. Elle trouve une application particulièrement importante, bien que non exclusive, dans le domaine de la fabrication de tubes de gainage pour les crayons de combustible destinés aux réacteurs à eau sous pression.

On a jusqu'ici surtout utilisé des gaines en un alliage à base de zirconium, dit "Zircaloy 4", qui contient notamment, en poids :

- 1,20 à 1,70% d'étain,
- 0,18 à 0,24% de fer,
- 0,07 à 0,13% de chrome,

le total des teneurs en fer et chrome étant compris entre 0,28 et 0,37%. Classiquement, le rapport entre les teneurs en fer et en chrome est compris entre 1,38 et 3,42 environ.

La teneur en oxygène des "Zircaloy 4" habituelle ne dépasse pas 0,16% et est en général très inférieure.

La tenue mécanique des gaines en "Zircaloy 4" s'est révélée satisfaisante, mais, en revanche, leur corrosion par l'eau sous pression à haute température a limité la durée de maintien admissible en réacteur.

On a également déjà proposé des gaines en un alliage Zr-Nb à 2,5% environ de niobium (US-A-4 717 534) qui s'est révélé avoir une bonne résistance à la corrosion en milieu aqueux à haute température. Mais en contrepartie, un tel alliage une tenue au fluage thermique médiocre. Elle a pu être améliorée en dopant l'alliage par une teneur en oxygène comprise entre 0,10 et 0,16% en poids et en soumettant la gaine à un traitement thermique final de recristallisation. Toutefois, la tenue au fluage thermique d'un tel alliage

reste inférieure à celle d'autres matériaux de gainage.

La présente invention vise notamment à fournir un procédé de fabrication de tubes de gainage permettant d'arriver à un tube présentant simultanément une bonne  
5 résistance à la corrosion en milieu aqueux à haute température et une tenue au fluage à haute température satisfaisante, sans pour autant présenter de difficulté de mise en oeuvre conduisant à un taux de rebut élevé.

Dans ce but, l'invention propose notamment un procédé de  
10 fabrication de tubes en alliage à base de zirconium contenant également 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de silicium, ledit procédé comprenant :

- 15 - la transformation à chaud du lingot (par exemple par forgeage ou laminage), pour obtenir une barre ;
- la trempe à l'eau de la barre, après chauffage dans un four électrique ou par induction entre 1000°C et 1200°C ;
- le filage en ébauche d'une billette creuse, après  
20 chauffage à une température comprise entre 600°C et 800°C ;
- un traitement thermique éventuel de l'ébauche, entre 560°C et 620°C ;
- au moins quatre laminages à froid sous forme de tubes d'épaisseur décroissante, avec des traitements thermiques  
25 intermédiaires et un traitement thermique final à une température comprise entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

Le tube ainsi réalisé ne subit plus de traitement  
30 thermique modifiant sa structure métallurgique jusqu'au moment où il est utilisé comme tube de gainage ou tube guide. En revanche, il reçoit encore un traitement de surface et il est soumis à examen. Le traitement de surface peut notamment comporter un sablage et un décapage chimique,  
35 suivi d'un rinçage. Le traitement de surface peut être

complété par un polissage à l'aide d'une bande en circulation ou à l'aide d'une roue. Le contrôle est effectué de façon classique.

5 Il est important de ne pas dépasser une teneur en fer de 250 ppm. Il a en effet été constaté que, de façon inattendue, la résistance au fluage à haute température diminue brutalement lorsque la teneur en fer dépasse 250 ppm. En pratique, une teneur en fer comprise entre 100 et 200 ppm donne de bons résultats en ce qui concerne la résistance au fluage. La figure unique montre des résultats d'essai, montrant les déformations diamétrales obtenues pour différentes teneurs en fer dans des conditions représentatives de celles subies par une gaine, pour un alliage à 1% de niobium.

15 Il est également essentiel de ne faire subir à l'alliage aucun traitement thermique à une température supérieure à 620°C au-delà du filage. Un traitement thermique dépassant cette température réduit en effet notablement la résistance à la corrosion à chaud, comme le révèlent les résultats ci-après, obtenus par des tests de corrosion en autoclave dans la vapeur d'eau à 500°C qui, pour des alliages de zirconium contenant 1% de niobium, constituent un test de corrosion uniforme.

25 Exemple 1 :

- traitements intermédiaires : 2 heures à 580°C,
- traitement final : 2 heures à 580°C.

30 Exemple 2 :

- traitements intermédiaires : 2 heures à 700°C,
- traitement final : 2 heures à 580°C.

Exemple 3 :

- traitements intermédiaires : 2 heures à 700°C,
- traitement final : 2 heures à 700°C.

5

Les gains de masse obtenus lors des tests en autoclave ont été :

- exemple 1 : 48 mg/dm<sup>2</sup>
- exemple 2 : 57 mg/dm<sup>2</sup>
- 10 - exemple 3 : 63 mg/dm<sup>2</sup>

Les échantillons des trois exemples avaient une teneur de 150 ppm de fer.

15 Il est apparu que l'alliage présente un phénomène de mémoire tel que l'effet d'un seul traitement au-delà de 620°C appliqué à l'alliage au-delà de la première passe ne s'efface jamais complètement.

20 En général, les traitements thermiques intermédiaires seront effectués à une température de consigne comprise entre 565 et 605°C et une température supérieure à 580°C pour les traitements intermédiaires et d'environ 580°C pour le traitement final s'est révélée particulièrement satisfaisante pour la majeure partie des compositions.

25 La fabrication du tube à partir d'une ébauche filée peut notamment s'effectuer en quatre ou cinq passes séparées par des traitements thermiques entre 560°C et 620°C, avantageusement proche de 620°C.

30 Une teneur en oxygène de l'ordre de 1200 ppm s'est révélée suffisante pour avoir un effet favorable sur la résistance au fluage dans un alliage recristallisé.

35 L'invention propose également un tube de gainage ou de guidage pour un assemblage combustible destiné à un réacteur nucléaire refroidi et modéré par de l'eau sous pression, constitué d'un alliage à base de zirconium à l'état complètement recristallisé, ayant 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à 1,3%

en poids de niobium, 1000 à 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone, moins de 120 ppm de silicium, le reste étant constitué par du zirconium, exception faite des impuretés inévitables.

5 L'examen de l'alliage ainsi élaboré a révélé l'absence d'alignements de précipités de  $\beta$  Zr, néfastes du point de vue de la corrosion.

Des essais comparatifs ont été effectués sur des alliages ayant des teneurs en niobium comprises entre 0,86 et 1,3% et une teneur en fer comprise entre 100 et 150 ppm.

10 Une gamme de fabrication représentative, à partir d'une barre forgée de diamètre 177 mm, est la suivante :

- trempe à l'eau, après chauffage de 1 heure à 1050°C ;
- usinage d'une billette de 168 mm de diamètre extérieur et 48 mm de diamètre intérieur ;

15 - filage, après chauffage par induction à 650°C pour obtenir un diamètre extérieur de 80 mm et un diamètre intérieur de 48 mm ;

20 - laminage des tubes en cinq cycles, comprenant des traitements thermiques intermédiaires de deux heures à 580°C ;

- traitement thermique final de deux heures à 580°C.

Les essais ont révélé une résistance à la corrosion généralisée, dans un milieu aqueux à haute température représentatif des conditions en réacteur à eau sous pression, comparable à celle des alliages connus Zr-Nb à teneur élevée en niobium ; ils ont également révélé une résistance au fluage thermique très supérieure à celles des alliages connus et très comparable à celle des meilleurs "Zircaloy 4" : c'est ainsi que, après 240 heures à 400°C sous 130 MPa, on peut mesurer les déformations diamétrales de fluage ci-après :

30 - Zr, 1%, Nb, 150 ppm Fe, recristallisé : 0,5%,  
- "Zircaloy 4" recristallisé de composition optimale du point de vue fluage :  $\leq 1,0\%$ .

35

## REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication de tube destiné à constituer la totalité ou la partie externe d'une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire,

caractérisé en ce que :

on constitue une barre en un alliage à base de zirconium contenant également de 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, moins de 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone et moins de 120 ppm de silicium ; on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;

on file une ébauche après chauffage de 600°C à 800°C ;

on lamine à froid, en au moins quatre passes, ladite ébauche pour obtenir un tube, avec des traitements thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C ; et

on effectue un traitement thermique final entre 560°C et 620°C, l'ensemble des traitements thermiques étant effectué en atmosphère inerte ou sous vide.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le tube est obtenu par quatre ou cinq passes de laminage à froid à partir de l'ébauche filée.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le filage de l'ébauche est suivi d'un traitement thermique effectué entre 560°C et 620°C.

4. Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que les traitements thermiques intermédiaires sont effectués à une température de consigne comprise entre 565°C et 605°C.

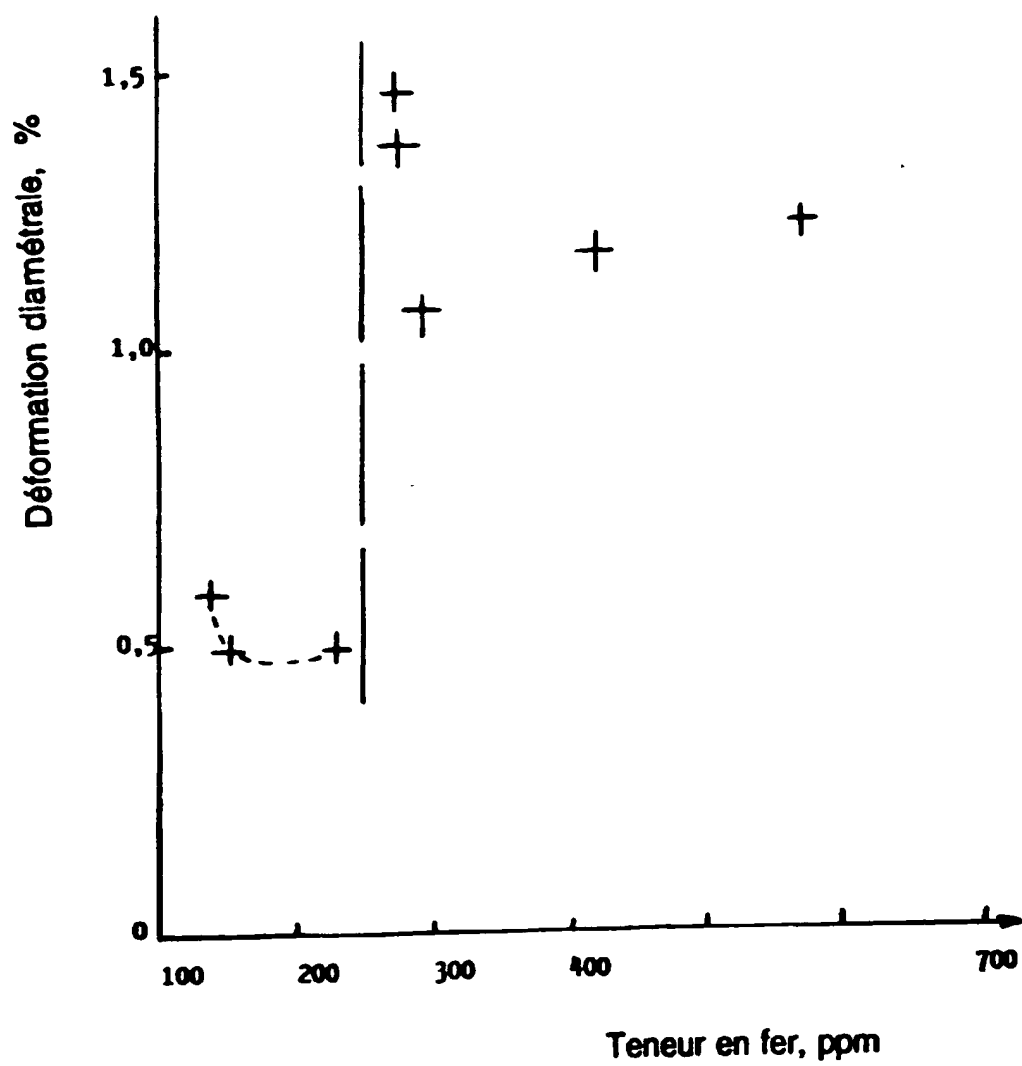
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le traitement thermique final est avantageusement vers 580°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la teneur en fer est d'environ 150 ppm.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la teneur en oxygène est comprise entre 1000 et 1600 ppm.

10 8. Tube de gainage ou de guidage pour assemblage combustible de réacteur nucléaire refroidi et modéré par de l'eau sous pression, constitué d'un alliage à base de zirconium à l'état complètement recristallisé, ayant 50 à 250 ppm de fer, 0,8 à 1,3% en poids de niobium, 1000 à 1600 ppm d'oxygène, moins de 200 ppm de carbone, moins de 120 ppm de silicium, le reste étant constitué par du zirconium, exception faite des impuretés inévitables.





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR-A-2 575 764 (COMPAGNIE EUROPÉENNE DU ZIRCONIUM CEZUS) * le document en entier *	1-8
A	EP-A-0 148 688 (SOCIÉTÉ NATIONALE D'ÉTUDE ET DE CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION) * revendications 1,10 *	1-6
A	EP-A-0 246 986 (CEZUS COMPAGNIE EUROPÉENNE DU ZIRCONIUM) * revendications 1-6 *	1-8
A	FR-A-2 624 136 (CEZUS COMPAGNIE EUROPÉENNE DU ZIRCONIUM) * revendications 1-15 *	1-8
A	US-A-5 366 690 (GARDE) * revendications 1-15 *	1-8
A	FR-A-2 382 508 (SUMIMOTO METAL INDUSTRIES LTD.) * revendications 1-6 *	1,8
D,A	EP-A-0 192 405 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION) * revendications 1-3 *	1,8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		G21C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
7 Septembre 1995		Deroubaix, P
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un  autre document de la même catégorie  A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication  ou arrière-plan technologique général  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure  à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date  de dépôt ou qu'à une date postérieure.  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons</p> <p>Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>		